

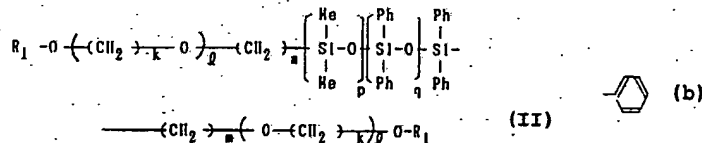
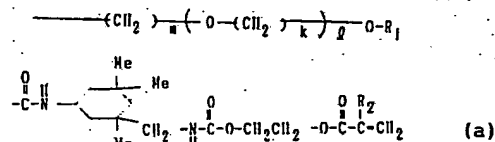
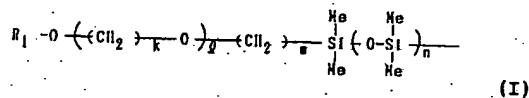


## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 G02C 7/04	A1	(11) 国際公開番号 WO 91/10155  (43) 国際公開日 1991年7月11日(11. 07. 1991)
(21) 国際出願番号 PCT/JP90/01736 (22) 国際出願日 1990年12月28日(28. 12. 90) (30) 優先権データ 特願平1/342438 1989年12月29日(29. 12. 89) JP (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) ホーヤ株式会社(HOYA, CORPORATION)[JP/JP] 〒161 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 横山雄一(YOKOYAMA, Yuuichi)[JP/JP] 〒365 埼玉県鴻巣市赤見台2-15-1 駅前プラザ第二24-304 Saitama, (JP) 岩本英壽(IWAMOTO, Hidetoshi)[JP/JP] 〒369-03 埼玉県児玉郡上里町大字七本木1263-9 Saitama, (JP) (74) 代理人 弁理士 中村静男(NAKAMURA, Shizuo) 〒101 東京都千代田区岩本町3丁目4番11号 國竹ビル4階 Tokyo, (JP)	(81) 指定国 AT(欧州特許), AU, BE(欧州特許), CH(欧州特許), DE(欧州特許), DK(欧州特許), ES(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許), GR(欧州特許), IT(欧州特許), JP, LU(欧州特許), NL(欧州特許), SE(欧州特許), US.. 添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title : CONTACT LENS MATERIAL AND CONTACT LENS

(54) 発明の名称 コンタクトレンズ材料及びコンタクトレンズ

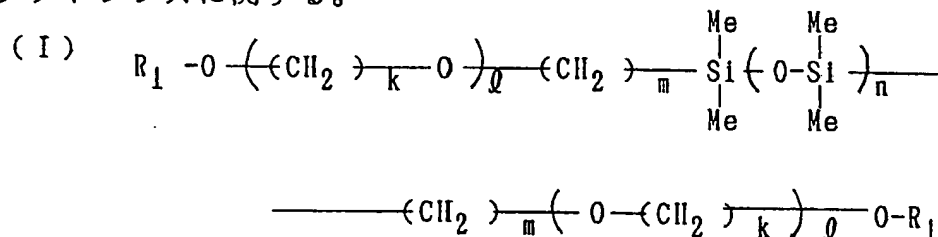


## (57) Abstract

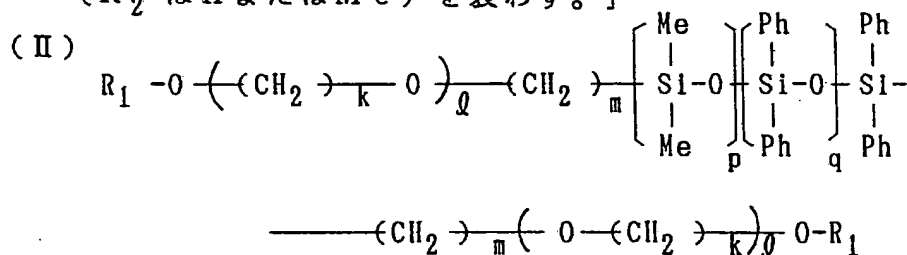
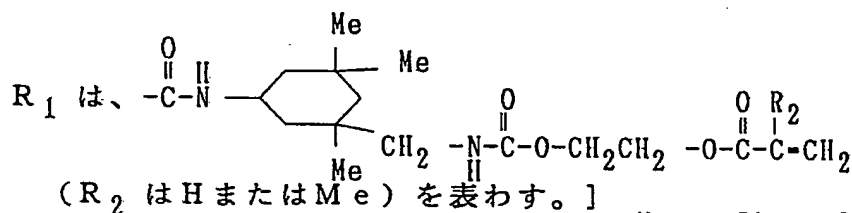
A contact lens material comprising a copolymer prepared from a monomer mixture containing as the essential ingredient a siloxane oligomer of formula (I) and/or another siloxane oligomer of formula (II); and a contact lens made from the copolymer (I), wherein k is an integer of 1 to 3, l is 0 or 1, m is an integer of 9 to 199, Me represents CH<sub>3</sub>, and R<sub>1</sub> represents (a), wherein R<sub>2</sub> represents H or Me, (II) wherein k is an integer of 1 to 3, l is 0 or 1, m is an integer of 0 to 3, p+q is an integer of 11 to 139 provided that p ≥ 0 and q ≥ 0, Me represent CH<sub>3</sub>, Ph represents (b), and R<sub>1</sub> is as defined in formula (I).


(57) 要約

本発明は、下記の式 (I) で表わされるシロキサンオリゴマーおよび／または式 (II) で表わされるシロキサンオリゴマーを必須成分として含有するモノマー混合物から得られた共重合体からなることを特徴とするコンタクトレンズ材料および上記共重合体を加工してなるコンタクトレンズに関する。



[式中、k は 1～3 の整数、q は 0 または 1、m は 0～3 の整数、n は 9～199 の整数、Me は CH<sub>3</sub>、



[式中、k は 1～3 の整数、q は 0 または 1、m は 0～3 の整数、p + q は 11～139 の整数 (但し p ≥ 0、q ≥ 0)、Me は CH<sub>3</sub>、Ph は  を表わし、R<sub>1</sub> は式 (I) と同じである。]

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア  
AU オーストラリア  
BB バルバドス  
BE ベルギー  
BF ブルキナ・ファソ  
BG ブルガリア  
BJ ベナン  
BR ブラジル  
CA カナダ  
CF 中央アフリカ共和国  
CG コンゴ  
CH スイス  
CI コート・ジボアール  
CM カメルーン  
CS チェコスロバキア  
DE ドイツ  
DK デンマーク

ES スペイン  
FI フィンランド  
FR フランス  
GA ガボン  
GI ギニア  
GB イギリス  
GR ギリシャ  
HU ハンガリー  
IT イタリア  
JP 日本  
KP 朝鮮民主主義人民共和国  
KR 大韓民国  
LI リヒテンシュタイン  
LK スリランカ  
LU ルクセンブルグ  
MC モナコ  
MG マダガスカル

ML マリ  
MN モンゴル  
MR モーリタニア  
MW マラウイ  
NL オランダ  
NO ノルウェー  
PL ポーランド  
RO ルーマニア  
SD スーダン  
SE スウェーデン  
SN セネガル  
SU ソビエト連邦  
TD チャド  
TG トーゴ  
US 米国

## 明 細 書

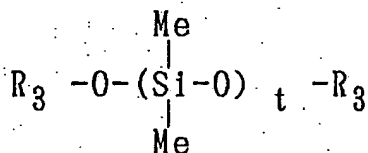
コンタクトレンズ材料及びコンタクトレンズ  
技術分野

本発明はコンタクトレンズ材料及びコンタクトレンズに関し、更に詳しくは酸素透過性を有する硬質性のコンタクトレンズ材料及びその材料より得られるコンタクトレンズに関するものである。

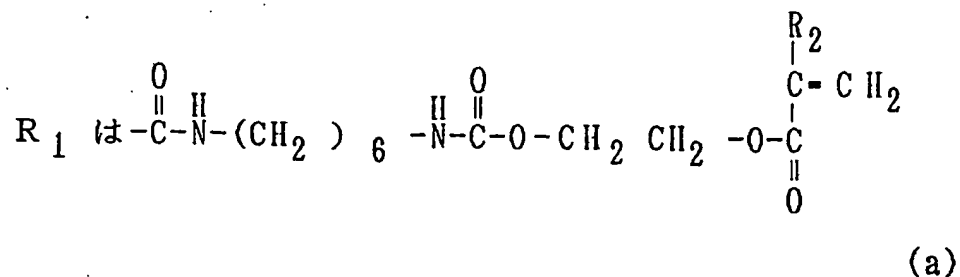
## 背景技術

コンタクトレンズは、一般的にはハードコンタクトレンズとソフトコンタクトレンズとに大別されるが、ハードコンタクトレンズとしては耐衝撃性の高いものが望まれている。そして耐衝撃性を高めたハードコンタクトレンズ材料としては、下記の式(Ⅲ)で表わされるシロキサンオリゴマーと、フッ素含有(メタ)アクリレート及びシリコーン含有(メタ)アクリレートから選ばれる少なくとも1種のモノマー成分を主成分とする共重合体からなるハードコンタクトレンズ材料が提案されている(特開昭63-305113号公報)。なお、本明細書において、(メタ)アクリレートとはアクリレートとメタクリレートの両方を意味するものである。

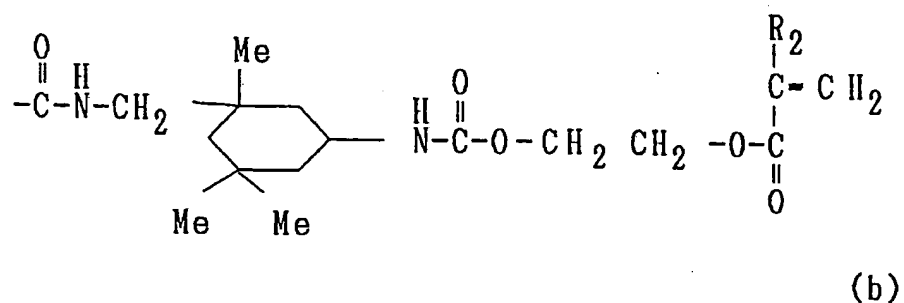
(Ⅲ)



[式中、 $t$  は 10 ~ 200 の整数、 $Me$  は  $CH_3$ 、



または



( $R_2 = H$  または  $Me$ ) を表わす。]

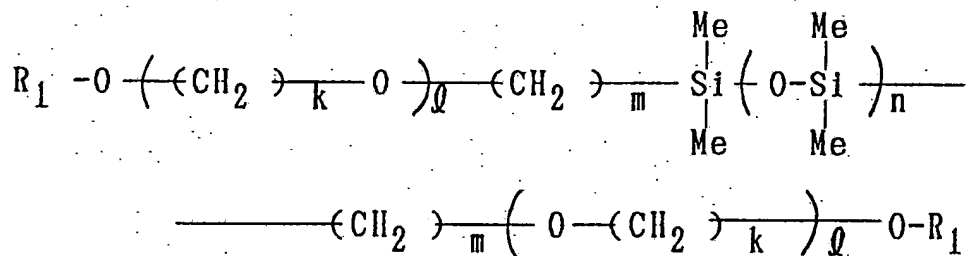
しかしながら、前述した従来のハードコンタクトレンズ材料は、酸素透過性に関しては良好なものであるが、前記の式(Ⅲ)で表わされるシロキサンオリゴマーを用いているため、耐衝撃性に関しては依然として十分に満足できるものではなかった。そして、良好な酸素透過性を有し、かつ、更に耐衝撃性の向上したコンタクトレンズ材料の開発が望まれていた。

本発明は、上述の課題を解決するためになされたものであり、本発明の目的は、実装用上必要とされる十分な酸素透過性と耐衝撃性とを兼ね備えたコンタクトレンズ材料とコンタクトレンズを提供することである。

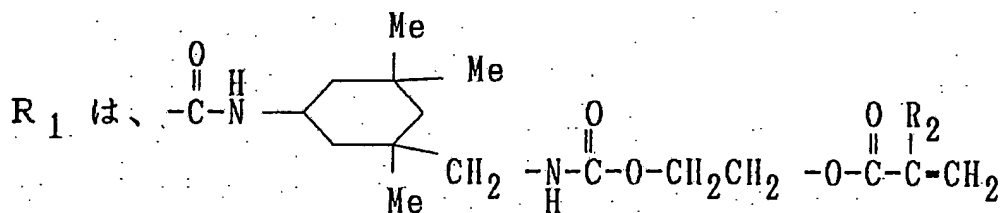
## 発明の開示

本発明は、上記目的を達成するためになされたものであり、その特徴は、下記の式（Ⅰ）で表わされるシロキサンオリゴマーおよび／または式（Ⅱ）で表わされるシロキサンオリゴマーを必須成分として含有するモノマー混合物から得られた共重合体からなるコンタクトレンズ材料であり、また前記コンタクトレンズ材料を加工して得られたコンタクトレンズである。

（Ⅰ）

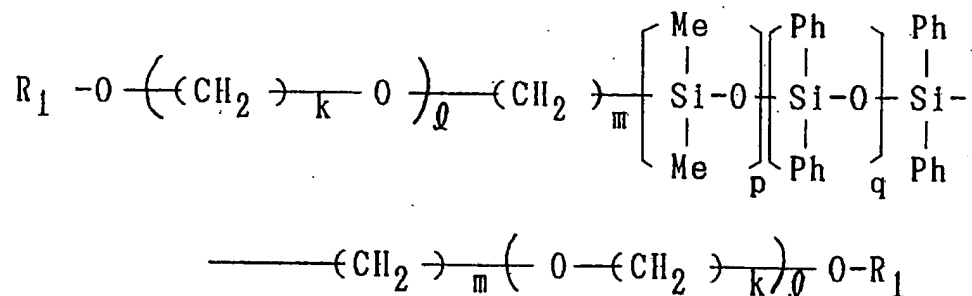


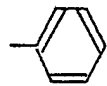
〔式中、k は 1 ～ 3 の整数、l は 0 または 1、m は 0 ～ 3 の整数、n は 9 ～ 199 の整数、Me は CH<sub>3</sub>、



（R<sub>2</sub> は H または Me）を表わす。〕

(II)



[式中、k は 1 ～ 3 の整数、q は 0 または 1、m は 0 ～ 3 の整数、p + q は 11 ～ 139 の整数（但し p ≥ 0、q ≥ 0）、Me は CH<sub>3</sub>、Ph は  を表わし、R<sub>1</sub> は式（I）と同じである。]

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において用いられる上記の式（I）および／または式（II）のシロキサンオリゴマーは、得られるコンタクトレンズ材料の耐衝撃性を向上させる作用を有するために必須であり、その分子量は、800 ～ 6000 の範囲のものが好ましい。分子量 800 未満では材料に十分な耐衝撃性を付与することができず、分子量が 6000 を超えると材料の軟質化を促進する。より好ましくは、分子量 1000 ～ 5000 の範囲のものである。

前記シロキサンオリゴマーの使用量は、酸素透過性向上のために使用するモノマーの種類、量等により変動するが、通常、0.1 ～ 15 重量%（以下、%という）が好

ましい。15%を超えると重合物が可塑変形を生じ易くなり、また、0.1%未満では耐衝撃性を改善する効果が得られず好ましくない。特に好ましくは、2～11%である。

本発明において、共重合体用モノマー混合物中に、前記のシロキサンオリゴマーとともに含有さるモノマーは、少なくとも1種のシロキサニル（メタ）アクリレート（以下、S i (M) Aという。）及び少なくとも1種のフッ素含有（メタ）アクリレート（以下、F (M) Aという。）である。

本発明において使用されるS i (M) Aとしては、トリメチルシロキシジメチルシリルプロピル（メタ）アクリレート、ビス（トリメチルシロキシ）メチルシリルプロピル（メタ）アクリレート、トリス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレート、ビス〔ビス（トリメチルシロキシ）メチルシロキサニル〕トリメチルシロキシシリルプロピル（メタ）アクリレート、ビス（トリメチルシロキシ）メチルシロキサニルモノペンタメチルジシロキサニルモノトリメチルシロキサニルシリルプロピル（メタ）アクリレート、ビス（ペンタメチルジシロキサニル）ビス（トリメチルシロキシ）メチルシロキサニルシリルプロピル（メタ）アクリレート等が挙げられ、本発明においては1種または2種以上を組み合わせて使用する。

この S i (M) A は、得られるコンタクトレンズに高い酸素透過性を付与するために使用される。その使用量としては、15～50%が好ましい。15%未満では所望の酸素透過性を得ることが困難であり、また50%を超えると共重合体が軟質化する可能性がある。特に好ましくは、18～35%であり、トリス（トリメチルシロキシ）シリルプロピルメタクリレートが好ましい。

本発明において使用される F (M) A としては、例えば、2,2,2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2,2,2,2',2',2'-ヘキサフルオロイソプロピル（メタ）アクリレート、2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチル（メタ）アクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-ペンタデカフルオロオクチル（メタ）アクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-ヘキサデカフルオロノニル（メタ）アクリレート、パーフルオロオクチルエチルオキシプロピレン（メタ）アクリレート、パーフルオロオクチルエチルオキシエチレン（メタ）アクリレート等があげられ、本発明においては、1種または2種以上を組み合わせ使用して使用する。この F (M) A は、得られるコンタクトレンズ材料の酸素透過性の向上に寄与するとともに、シロキサンオリゴマーとの相溶性に優れているため、そのシロキサンオリゴマーの分散を助け、その結果としてコンタクトレンズ材料の耐衝撃性向上にも寄与している。その使用量としては、15～60%が好



ましい。15%未満では酸素透過性の著しい低下をもたらし、60%を超えるとコンタクトレンズ材料の軟質化を引き起こす。好ましくは、25～52%であり、2種類のF(M)Aを用いるとより好ましい。

発明における共重合に供するモノマー混合物中には、上述のモノマー以外に、更に下記のモノマーを適宜添加することができる。そのモノマーとしては、例えばアルキル(メタ)アクリレート(以下、R(M)Aという。)、親水性モノマー及び架橋性モノマー等が挙げられる。

前記R(M)Aは、得られるコンタクトレンズ材料の硬度を向上させる目的で添加することができる。このR(M)Aとしては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、4-ターシャリーブチルシクロヘキシルメタクリレート等が挙げられ、1種または2種以上を組み合わせ使用して使用する。その使用量としては、3～20%が好ましい。3%未満では硬度の向上効果が得られず、20%を超えると酸素透過性の低下が著しい。特に好ましくは、4～16%である。

前記の親水性モノマーは、得られるコンタクトレンズ材料の水濡れ性を高めてレンズ装用感を向上させる目的で添加することができる。親水性モノマーとしては、例

えば、不飽和カルボン酸、不飽和アミド及び不飽和環状ラクタム等が挙げられるが、それらを1種または2種以上組み合わせて使用する。更に、シロキサンオリゴマーの相溶性を向上させて、得られるコンタクトレンズ材料の硬度や加工性を向上させるためには、少なくとも1種の不飽和カルボン酸と少なくとも1種の不飽和アミドとを組み合わせて使用する方がよい。

不飽和カルボン酸としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸等が挙げられ、不飽和アミドとしては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、N，N－ジメチルメタクリルアミド、N，N－ジメチルアクリルアミド等が挙げられる。また不飽和環状ラクタムとしては、例えばピロリドン等が挙げられる。これら親水性モノマーの使用量としては、2～20%が好ましい。2%未満では、十分な水濡れ性及び硬度が得られず、20%を超えると著しい酸素透過性の低下をもたらすとともに共重合体の軟質化、更には、濁りが起きたりするため好ましくない。特に好ましくは、3～16%である。

前記の架橋性モノマーとしては、2価以上の多価アルコールのジ（メタ）アクリレートまたはトリ（メタ）アクリレート等が使用される。例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）

アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ1,3-ジメタクリロキシプロパン等が挙げられる。またアリル（メタ）アクリレートを用いてもよい。これらの架橋性モノマーは、1種または2種以上を組み合わせて使用してもよい。架橋性モノマーは、得られるコンタクトレンズ材料の硬度を向上させるために用いられる。架橋性モノマーの使用量は0.2～15%が好ましい。0.2%未満では、得られるコンタクトレンズが柔らかくなり、15%を超えると素材が脆くなり加工性が悪くなったりレンズが破損しやすくなったりする。特に好ましくは、1.5～8%である。

本発明のコンタクトレンズ材料を形成する共重合体の製造方法としては、公知の重合法を用いることができるが、特に塊状重合が好ましい。この際用いられる開始剤としては、一般的なラジカル発生剤として知られているラウロイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ビス4-ターシャリーブチルシクロヘキシルパーオキサイド等の過酸化物や、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物が使用できるが、中でもアゾビスイソブチロニトリルが好ましい。重合開始剤の使用量としては、モノマー総量に耐して0.05～0.8%が好ましい。

本発明のコンタクトレンズ材料は上記のモノマー成分

を均一に混ぜ合わせた後、金属、ガラス、プラスチック等の成形型に流し込み、密閉し、恒温槽中25～150℃の温度範囲で段階的にあるいは連続的に昇温し、5～144時間程度で重合を終了させることにより、例えば、棒状ないしボタン状の形状で得られる。尚、窒素やアルゴンなどの不活性ガスにより溶液中の空気を置換し、密閉した後に重合することが好ましい。得られたコンタクトレンズ材料である共重合体は、通常用いられるコンタクトレンズの加工方法即ち、切削、研磨等の機械的加工によってレンズ形状に仕上げられる。また、本発明のコンタクトレンズの他の製造方法としてはあらかじめ定められた曲率半径を有するモールド中にモノマー混合液を注入して直接レンズ形状にすることもできる。また、本重合は紫外線等を用いた光重合法を採用することもできる。

以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下に示す実施例及び比較例の物性値及び指数は次の方法により得られたものである。

酸素透過係数：理化精機工業（株）の製科式フィルム酸素透過率計を使用して、35℃の0.9%生理食塩水において試料厚0.2 mmのものについて測定した。

耐衝撃性試験：直径12 mm、厚さ2 mmの試験片を作製し、東洋精機製作所（株）のダインスタットテスターを

用いて破壊試験を行い、ポリメチルメタクリレートの破壊に要したエネルギーを100とした場合の耐衝撃性指数として評価した。

〔実施例1〕

シロキサンオリゴマー〔式(I)のオリゴマー、 $R_2 = H$ 、 $k = 3$ 、 $l = 1$ 、 $m = 3$ 、 $n = 12$ 〕（以下、S-1という。）8.6%、トリス（トリメチルシロキシ）シリルプロピルメタクリレート（以下、Si1という。）19.1%、ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート（以下、6Fという。）41.5%、メチルメタクリレート（以下、MMAという。）10.5%、メタクリル酸（以下、MAという。）11.6%、N,N-ジメチルアクリルアミド（以下、DXという。）4.4%、2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリロキシプロパン（以下、HDMPという。）4.3%を混合し、重合開始剤としてアゾイソブチロニトリル（以下、AIBNという。）をモノマー総重量に対して0.5%添加して均一な溶液とした後、ポリエチレン製チューブに入れ密閉し、42.5℃恒温水槽中、72時間、更に熱風乾燥機中、42.5～60℃で14時間、60～80℃で10時間、80℃で10時間、80～100℃で5時間、100℃で10時間、100～125℃で10時間と連続的に昇温を行った。

その結果得られた共重合物は、無色透明で光学的にも均一なものであり、また、切削、研磨等の機械的加工性

にも優れていた。その共重合物の物性を測定した結果、酸素透過係数  $3.9 \times 10^{-11}$  [ $\text{ml O}_2$  (STP)  $\text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}$ ]、耐衝撃性指数 88 という数値が得られ、良好な酸素透過性と優れた耐衝撃性を有するコンタクトレンズ材料であることが明らかとなった。

### [実施例 2～33]

表 1 に示す各種モノマー組成並びに配合割合を用いて、前述の実施例 1 と同様の方法により各実施例の共重合物を製造した。各実施例の共重合物について酸素透過係数と耐衝撃性指数を測定した結果を表 1 に示す。

### [比較例]

表 1 に示す各種モノマー組成並びに配合割合を用いて、実施例と同様の方法により、各比較例の共重合物を得た。各比較例の共重合物についても実施例 1 と同様に各種物性を測定した。それらの値を表 1 に示す。

なお、実施例及び比較例において用いた略号は次の化合物を意味するものである。

S I O L : シロキサンオリゴマー

S - 1 : 式 (I) のオリゴマー、 $R_2 = \text{H}$ 、 $k = 3$ 、 $l = 1$ 、 $m = 3$ 、 $n = 12$

S - 2 : 式 (I) のオリゴマー、 $R_2 = \text{H}$ 、 $l = 0$ 、 $m = 0$ 、 $n = 12$

S - 3 : 式 (I) のオリゴマー、 $R_2 = \text{CH}_3$ 、 $k = 3$ 、 $l = 1$ 、 $m = 3$ 、 $n = 13$

S - 4 : 式 (I) のオリゴマー、 $R_2 = H$ 、 $k = 3$ 、

$l = 1$ 、 $m = 3$ 、 $n = 21$

S - 5 : 式 (I) のオリゴマー、 $R_2 = H$ 、 $k = 3$ 、

$l = 1$ 、 $m = 3$ 、 $n = 55$

S - Z : 式 (III) のオリゴマー、 $R_3 = (b)$ 、

$R_2 = H$ 、 $t = 13$

Si (M) A : シロキサニル (メタ) アクリレート

Si<sub>1</sub> : トリス (トリメチルシロキシ) シリルプロピ  
ルメタクリレート

Si<sub>2</sub> : ビス (トリメチルシロキシ) メチルシリルプ  
ロピルメタクリレート

Si<sub>3</sub> : トリメチルシロキシジメチルシリルプロピル  
メタクリレート

Si<sub>4</sub> : ペンタメチルジシロキサニルメチルメタクリ  
レート

F (M) A : フッ素含有 (メタ) アクリレート

6F : ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート

3F : 2,2,2 - トリフルオロエチルメタクリレート

FOMA : パーフルオロオクチルエチルオキシプロピ  
レンメタクリレート

FOIMA : パーフルオロオクチルエチルオキシイソ  
プロピレンメタクリレート

FOEMA : パーフルオロオクチルエチルオキシエチ  
レンメタクリレート

R (M) A : アルキル (メタ) アクリレート

MMA : メチルメタクリレート

IPMA : イソプロピルメタクリレート

CHMA : シクロヘキシルメタクリレート

MA : メタクリル酸

DX : N, N-ジメチルアクリルアミド

HDMP : 2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリロキシ  
プロパン

TMPT : トリメチロールプロパントリメタクリレ-  
ート

1G : エチレングリコールジメタクリレート

3G : トリエチレングリコールジメタクリレート



表 1

			実 施 例										
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
モノマー組成(重量%)	SIOL	S-1	8.6	8.8	8.7				8.7	11	3		5
		S-2					8.7						
		S-3						8.7					
		S-4				8.7							
		S-5										5.8	
		S-Z(*1)											
	Si (M) A	Si <sub>1</sub>	19.1	19.5	20	20	20	19.7	19.7	17	25	22	30
		Si <sub>2</sub>											
		Si <sub>3</sub>											
		Si <sub>4</sub>											
	F (M) A	6F	41.5	42.4	43	43	43	37	37	35	34	37.5	
		3F						13	13	10	13	7	40
		FOMA											
		FOIMA											
		FOEMA											
	R (M) A	MMA	10.5	10.6	11	11	11	4.3	4.3	14.5	12	12	12
		IPMA											
		CHMA											
	親水性モノマー	MA	11.6	9.8	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	5.3	6	8.7	5
		DX	4.4	4.5	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	3.7	4	4.5	5
	架橋性モノマー	HDMP	4.3	4.4	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	3.5	3	2.5	
		TMPT											
		1G											3
		3G											
物性	酸素透過係数(*2)		39	40	38	37	40	38	37	35	44	43	42
	耐衝撃性指数		88	85	82	84	85	87	85	84	81	83	81

\*1 従来のシロキサンオリゴマー

\*2  $\times 10^{-11}$  [mlO<sub>2</sub> (STP) cm/cm<sup>2</sup>・sec・mmHg]

表 1 (つづき)

			実 施 例										
			12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
モノマー組成(重量%)	SIOL	S-1	5	5	9	10		8		2	8	9	8
		S-2											
		S-3					1						
		S-4							15				
		S-5											
		S-Z(*1)											
	Si(M)A	Si <sub>1</sub>	25	22	25	25	25	31	15	45	30	40	31
		Si <sub>2</sub>											
		Si <sub>3</sub>											
		Si <sub>4</sub>											
	F(M)A	6F		38	49	50							
		3F	50										
		FOMA					23	33	50	10	30	19	
		FOIMA											30
		FOEMA											
	R(M)A	MMA		15		10	25	15	8	28	16	20	16
		IPMA											
		CHMA											
	親水性モノマー	MA	10	10	12		9	8	8	9	8	4	8
		DX	5				5	5	4	4.5	4	2	4
	架橋性モノマー	HDMP			5							6	
		TMPT		10		5					4		3
		1G	5							1.5			
		3G											
物性	酸素透過係数(*2)		42	51	59	52	37	40	49	35	40	38	41
	耐衝撃性指数		82	76	75	78	76	77	60	78	84	80	85

\*1 従来のシロキサンオリゴマー

\*2  $\times 10^{-11}$  [mlO<sub>2</sub> (STP) cm/cm<sup>2</sup>・sec・mmHg]

表 1 (つづき)

			実 施 例										
			23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
モノマー組成 (重量%)	SIOL	S-1	8		8	7	3	5	8	9	8		7
		S-2											
		S-3		9								7.5	
		S-4											
		S-5											
		S-Z (*1)											
	Si (M) A	Si <sub>1</sub>	35	30	32	40	32	32	25				23.5
		Si <sub>2</sub>								20			
		Si <sub>3</sub>									25		
		Si <sub>4</sub>										30	
	F (M) A	6F							25		34.5		20
		3F								25		35	
		FOMA		31	25								
		FOIMA	20				30	29	10	15			
		FOEMA				20							15
	R (M) A	MMA	20			18	22	21	17				20
		IPMA		15							15		
		CHMA			17					15		10.5	
	親水性モノマー	MA	9	9	11	10	8	8	8	9	9	9	8
		DX	5	3	3	3	2.5	2.5	3	3	4	4.5	3.5
	架橋性モノマー	HDMP							4				
		TMPT									4.5		3
		1G	3	3	4	2				4		3.5	
		3G					2.5	2.5					
物性	酸素透過係数(*2)		38	49	47	39	40	43	35	33	40	34	34
	耐衝撃性指数		81	80	79	79	82	81	78	80	82	85	86

\*1 従来のシロキサンオリゴマー

\*2  $\times 10^{-11}$  [mlO<sub>2</sub> (STP) cm/cm<sup>2</sup>・sec・mmHg]

表 1 (つづき)

			比 較 例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
モノマー組成(重量%)	SIOL	S-1								
		S-2								
		S-3								
		S-4								
		S-5								
		S-Z(*1)	5	5	5	7	10			4.8
	SI (M) A	Si <sub>1</sub>	30	25	22	43	30	24	21.9	19
		Si <sub>2</sub>								
		Si <sub>3</sub>								
		Si <sub>4</sub>								
	F (M) A	6F			38			56	65.8	28.6
		3F	40	50		43	45			
		FOMA								
		FOIMA								
		FOEMA								
	R (M) A	MMA	12		15		10	8		28.6
		IPMA								
		CHMA								
	親水性モノマー	MA	5	10	10	5		8	8.8	9.5
		DX	5	5					1.75	
	架橋性モノマー	HDMP						4	1.75	
		TMPT			10		5			9.5
		1G	3	5		2				
		3G								
物性	酸素透過係数(*2)		45	42	49	55	40	60	67	21
	耐衝撃性指数		64	62	63	60	67	55	40	70

\*1 従来のシロキサンオリゴマー

\*2  $\times 10^{-11}$  [mlO<sub>2</sub> (STP) cm/cm<sup>2</sup>・sec・mmHg]

表1より明らかなように、本発明のシロキサンオリゴマー：S-1 [式(I)のオリゴマー、 $R_2 = H$ 、 $k = 3$ 、 $l = 1$ 、 $m = 3$ 、 $n = 12$ ]、S-2 [式(I)のオリゴマー、 $R_2 = H$ 、 $l = 0$ 、 $m = 0$ 、 $n = 12$ ]、S-3 [式(I)のオリゴマー、 $R_2 = CH_3$ 、 $k = 3$ 、 $l = 1$ 、 $m = 3$ 、 $n = 13$ ]、S-4：式(I)のオリゴマー、 $R_2 = H$ 、 $k = 3$ 、 $l = 1$ 、 $m = 3$ 、 $n = 21$ ]、S-5：式(I)のオリゴマー、 $R_2 = H$ 、 $k = 3$ 、 $l = 1$ 、 $m = 3$ 、 $n = 55$ ]を含有する実施例1～33の共重合物は、従来技術において用いられていたシロキサンオリゴマー：S-Z [式(III)のオリゴマー、 $R_3 = (b)$ 、 $R_2 = H$ 、 $t = 13$ ]を含有する比較例1～5の共重合物と対比していずれも、大きい耐衝撃性指数が得られている。また実施例1～33の共重合物の酸素透過性も良好であった。

さらに、本発明において、アルキル(メタ)アクリレート、親水性モノマー、架橋性モノマーを添加した各実施例のコンタクトレンズ材料は、各々添加したモノマーによる作用が相乗的に発現され、優れた利点(例えば、硬度、水濡れ性等)を有するものとなっており、いずれの実施例も、優れた各特性を兼ね備えたものである。

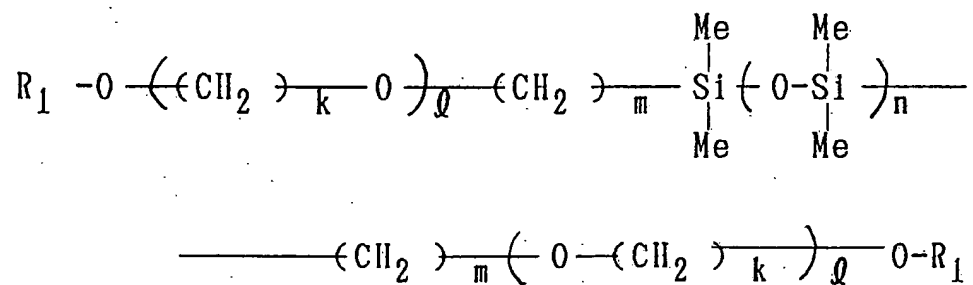
以上詳述したように、本発明のコンタクトレンズ材料によれば、特定のシロキサンオリゴマーを使用することにより、コンタクトレンズ実装用上必要とされる酸素透

過性を有すると共に、従来のものよりも優れた耐衝撃性を備えたコンタクトレンズが得られる。従って、本発明によれば、取扱い中のレンズ破損の発生率を軽減することができ、レンズの耐久性を高めることができるため、コンタクトレンズの安全性と経済性を向上させることが可能となり、実用上極めて有用である。

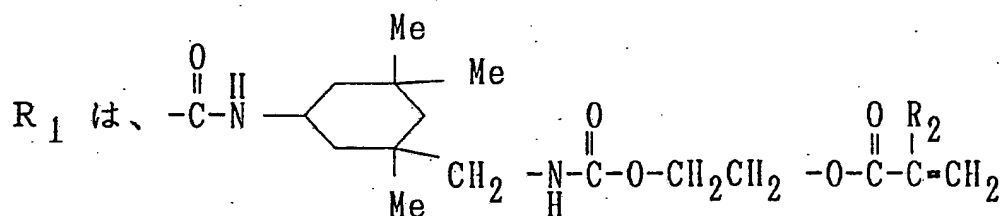
## 請 求 の 範 囲

1. 下記の式 (I) で表わされるシロキサンオリゴマーおよび／または式 (II) で表わされるシロキサンオリゴマーを必須成分として含有するモノマー混合物から得られた共重合体からなることを特徴とするコンタクトレンズ材料。

(I)



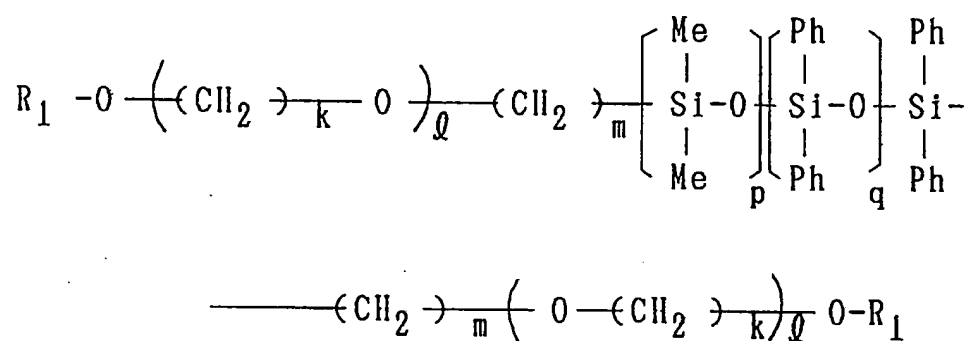
[式中、k は 1 ～ 3 の整数、l は 0 または 1、m は 0 ～ 3 の整数、n は 9 ～ 199 の整数、Me は CH<sub>3</sub>、

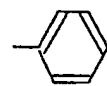


(R<sub>2</sub> は H または Me) を表わす。]

— 22 —

(II)



[式中、k は 1 ～ 3 の整数、q は 0 または 1、m は 0 ～ 3 の整数、p + q は 11 ～ 139 の整数（但し p ≥ 0、q ≥ 0）、Me は CH<sub>3</sub>、Ph は  を表わし、R<sub>1</sub> は式 (I) と同じである。]

2. 請求の範囲第 1 項に記載のコンタクトレンズ材料において、式 (I) または式 (II) で表わされるシロキサンオリゴマーの分子量が 800 ～ 6000 であるコンタクトレンズ材料。

3. 請求の範囲第 1 項に記載のコンタクトレンズ材料において、式 (I) で表わされるシロキサンオリゴマーおよび／または式 (II) で表わされるシロキサンオリゴマーの共重合体中用モノマー混合物の含有割合が 0.1 ～ 15 重量% であるコンタクトレンズ材料。

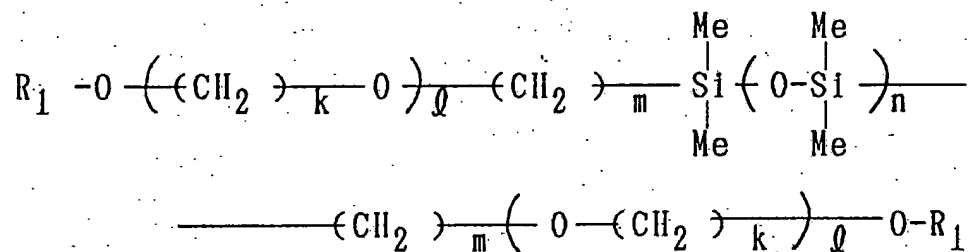
4. 請求の範囲第 1 項に記載のコンタクトレンズ材料



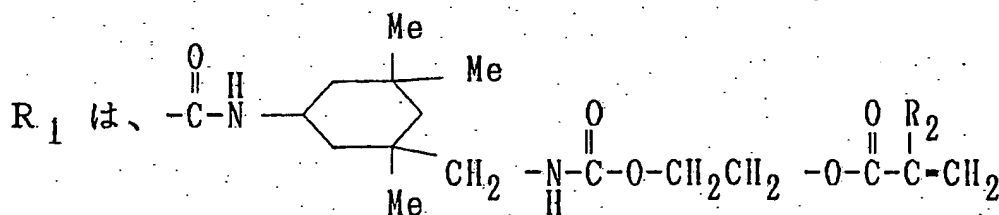
において、共重合用モノマー混合物が、少なくとも1種のフッ素含有（メタ）アクリレート及び少なくとも1種のシロキサニル（メタ）アクリレートを必須成分としたものであるコンタクトレンズ材料。

5. 下記の式 (I) で表わされるシロキサンオリゴマーおよび／または式 (II) で表わされるシロキサンオリゴマーを必須成分として含有するモノマー混合物から得られた共重合体を加工してなることを特徴とするコンタクトレンズ。

(I)

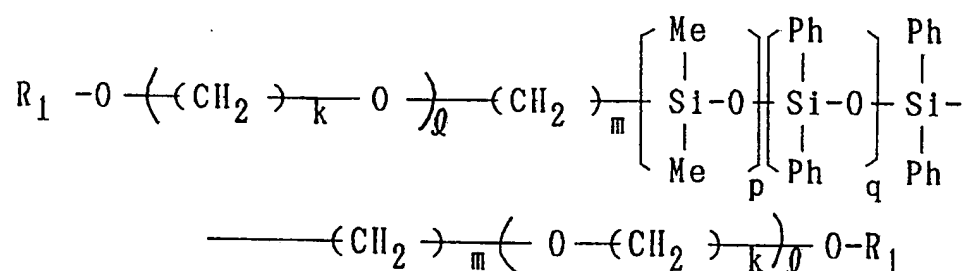


[式中、k は 1 ~ 3 の整数、l は 0 または 1、m は 0 ~ 3 の整数、n は 9 ~ 199 の整数、Me は  $\text{CH}_3$ 、




(R<sub>2</sub> は H または Me) を表わす。]

(II)



[式中、k は 1 ～ 3 の整数、q は 0 または 1、m は 0 ～ 3 の整数、p + q は 11 ～ 139 の整数（但し p ≥ 0、

q ≥ 0）、Me は CH<sub>3</sub>、Ph は  を表わし、

R<sub>1</sub> は式 (I) と同じである。]

6. 請求の範囲第 5 項に記載のコンタクトレンズにおいて、式 (I) または式 (II) で表わされるシロキサンオリゴマーの分子量が 800 ～ 6000 であるコンタクトレンズ。

7. 請求の範囲第 5 項に記載のコンタクトレンズにおいて、式 (I) で表わされるシロキサンオリゴマーおよ

び／または式（Ⅱ）で表わされるシロキサンオリゴマーの共重合体用モノマー混合物中の含有割合が0.1～15重量％コンタクトレンズ。

8. 請求の範囲第5項に記載のコンタクトレンズにおいて、共重合用モノマー混合物が、少なくとも1種のフッ素含有（メタ）アクリレート及び少なくとも1種のシロキサニル（メタ）アクリレートを必須成分としたものであるコンタクトレンズ。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP90/01736

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup> According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC <div style="margin-top: 10px;">Int. Cl<sup>5</sup> G02C7/04</div>										
<b>II. FIELDS SEARCHED</b> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">Minimum Documentation Searched <sup>7</sup></div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <td style="width: 30%; padding: 5px;">Classification System</td> <td style="padding: 5px;">Classification Symbols</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 10px;">IPC</td> <td style="padding: 10px;">G02C7/04</td> </tr> </table> <div style="margin-top: 10px;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched <sup>8</sup></div>			Classification System	Classification Symbols	IPC	G02C7/04				
Classification System	Classification Symbols									
IPC	G02C7/04									
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; padding: 5px;">Category <sup>9</sup></th> <th style="width: 60%; padding: 5px;">Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup></th> <th style="width: 30%; padding: 5px;">Relevant to Claim No. <sup>13</sup></th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 10px;">A</td> <td style="padding: 10px;">JP, A, 61-138613 (Toyo Contact Lens K.K.), June 26, 1986 (26. 06. 86), Lines 4 to 19, upper part, right column, page 6 &amp; US, A, 4,649,184 &amp; EP, A2, 184800</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 10px;">1, 5</td> </tr> </table>			Category <sup>9</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>	A	JP, A, 61-138613 (Toyo Contact Lens K.K.), June 26, 1986 (26. 06. 86), Lines 4 to 19, upper part, right column, page 6 & US, A, 4,649,184 & EP, A2, 184800	1, 5		
Category <sup>9</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>								
A	JP, A, 61-138613 (Toyo Contact Lens K.K.), June 26, 1986 (26. 06. 86), Lines 4 to 19, upper part, right column, page 6 & US, A, 4,649,184 & EP, A2, 184800	1, 5								
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p><sup>10</sup> Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"G" document member of the same patent family</p> </div> </div>										
<b>IV. CERTIFICATION</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;">Date of the Actual Completion of the International Search</td> <td style="width: 50%; padding: 5px;">Date of Mailing of this International Search Report</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 10px;">April 1, 1991 (01. 04. 91)</td> <td style="text-align: center; padding: 10px;">April 22, 1991 (22. 04. 91)</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">International Searching Authority</td> <td style="padding: 5px;">Signature of Authorized Officer</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 10px;">Japanese Patent Office</td> <td></td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	April 1, 1991 (01. 04. 91)	April 22, 1991 (22. 04. 91)	International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	Japanese Patent Office	
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report									
April 1, 1991 (01. 04. 91)	April 22, 1991 (22. 04. 91)									
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer									
Japanese Patent Office										

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP 90/ 01736

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. G 0 2 C 7 / 0 4		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
IPC	G 0 2 C 7 / 0 4	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー ※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
A	JP, A, 61-138613 (東洋コンタクトレンズ株式会社), 26. 6月. 1986 (26. 06. 86), 第6頁, 上段, 右欄, 第4-19行 & US, A, 4,649,184 & EP, A2, 184800	1, 5
<p>※ 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&amp;」 同一パテントファミリーの文献</p>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
01. 04. 91	22.04.91	
国際調査機関	権限のある職員	2H 7,029
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官 高 瀬 浩 一	